

**Rubber mixt. for tyre treads, esp. for winter tyres**

Publication number: DE19622169 (A1)

Publication date: 1996-12-12

Inventor(s): BECKMANN OTTO DR [AT]; TEVES REINHARD DR [DE];  
LORETH WOLFGANG DIPL ING DR [DE]

Applicant(s): SEMPERIT REIFEN [AT]

Classification:


- International: B60C1/00; C08L21/00; C08L89/00; B60C1/00; C08L21/00;  
C08L89/00; (IPC1-7): C08L21/00; B60C1/00; C08L89/00

- European: B60C1/00H; C08L21/00

Application number: DE19961022169 19960601

Priority number(s): AT19950009956 19950607

Also published as:

 DE19622169 (B4)**Abstract of DE 19622169 (A1)**

Rubber mixt. (i) for tyre treads, esp. for winter tyres, contg. proteins (ii) derived from starch plants.  
Also claimed are tyres with treads consisting at least partly of vulcanised mixt. (i).

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



BUNDESDRUCKEREI 10. 36 802 060/529

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens, insbesondere eines Winterreifens, die Proteine enthält. Die Erfindung betrifft ferner einen Reifen mit einem Laufstreifen, der zumindest zum Teil aus dieser Kautschukmischung hergestellt ist.

Die Zusammensetzung von Laufstreifenmischungen hat einen maßgeblichen Einfluß auf die Eigenschaften eines Reifens. Von Bedeutung ist dies insbesondere bei Laufstreifenmischungen für Winterreifen, wo die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung das Traktionsverhalten des Reifens und die Bremseigenschaften auf schneeigem und eisigem Untergrund oder auch den Naßgriff maßgeblich mitbestimmt. Bei neueren Entwicklungen wird dabei versucht, zu diesem Zweck möglichst umweltverträgliche und nachwachsende Rohstoffe in Kautschukmischungen einzusetzen.

Aus dem Stand der Technik ist es dabei bekannt, für Kautschukmischungen für Laufstreifen von Winterreifen spezielle Polymere oder Polymerverschnitte, bestimmte Weichmacher, beispielsweise Esterweichmacher, zu verwenden, um die Winterfahreigenschaften zu verbessern. Zum bekannten Einsatz von umweltverträglichen Materialien wird beispielsweise auf das Einmischen von Rapsöl in Laufstreifenmischungen verwiesen.

Aus der DE-A 40 05 493 ist es ferner bekannt, einer Kautschukmischung, die für Winterlaufstreifen vorgesehen ist, Lederpulver oder Gelatinepulver, die Proteine beinhalten, beizumengen. Gelatine ist eine wasserlösliche Substanz, die in eine Kautschukmischung relativ schwierig einzuarbeiten ist und als nicht kautschukfreundlich einzustufen ist. Leder besitzt einen gewissen Wassergehalt, ist ein hydrophiles Material und wasserquellbar und somit ebenfalls wenig kautschukfreundlich. Sowohl Gelatine als auch Leder lösen sich relativ leicht aus der Oberfläche von Reifenlaufstreifen, was deren Abriebsbeständigkeit verschlechtert. Gelatine entstammt zwar einer natürlichen Ressource, für ihre übliche Herstellung aus Tierkadavern ist aber ein umweltbelastender Säureaufschluß notwendig. Auch die Herstellung von Leder ist, bedingt durch den Gerbprozeß, umweltbelastend.

Die Erfindung hat sich nun die Aufgabe gestellt, Alternativen zu diesen bekannten Materialien aufzufinden, deren Einsatz in Kautschukmischungen für den Laufstreifen eines Reifens sehr gute Wintereigenschaften, insbesondere sehr gute Griffeigenschaften auf eisigem Untergrund garantiert, welche ferner ausgesprochen umweltfreundlich sind und andere wichtige Reifeneigenschaften, wie beispielsweise Abriebsverhalten oder Rollwiderstand, nicht negativ beeinflussen.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß die Kautschukmischung Proteine aus Stärkepflanzen enthält.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß Reifen mit Laufstreifen aus solchen Kautschukmischungen sehr gute Wintereigenschaften aufweisen. Gegenüber Mischungen, die Gelatine oder Lederpulver beinhalten, ergab der Einsatz von proteinhaltigen Substanzen aus Stärkepflanzen bei zumindest gleich guten Wintereigenschaften deutliche Vorteile in der Abriebsbeständigkeit. Zudem lassen sich proteinhaltige Substanzen aus Stärkepflanzen sehr gut in Kautschukmischungen einmischen, wesentlich leichter als etwa Gelatine.

Bei der technischen Stärkegewinnung fallen Proteine an, wobei die Stärke aus dem Verband der anderen Pflanzenbestandteile herausgelöst wird und die Proteine aus wäßriger Lösung oder aber als wasserunlösliche Komponente beim Weglösen der Stärke anfallen. Solche technischen Proteine enthalten meist unterschiedliche Beimengungen, wie Mineralsalze, Kohlenhydrate, Phosphorverbindungen etc.

Vorteilhafterweise handelt es sich hier um in der Natur nachwachsende Rohstoffe, die umweltfreundlich gewonnen werden können und kostengünstig sind.

Proteinhaltige Substanzen können in der Form von Fasern oder Pulver aber auch in wäßriger Lösung sehr gut in die Kautschukmischung eingearbeitet werden.

Die geschilderten positiven Effekte lassen sich insbesondere dann erzielen, wenn der Anteil an Reinproteinen, die von Stärkepflanzen stammen, in der Kautschukmischung 1 bis 30 Gewichtsteile, insbesondere 3 bis 25 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung, beträgt.

Die Proteine stammen bevorzugt von Knollen oder Wurzeln oder von verschiedenen Getreidesorten. Vorteilhafterweise handelt es sich hierbei um sehr umweltfreundliche, in großen Mengen natürlich nachwachsende und kostengünstige Rohstoffe.

Das Beimengen von Material aus dem Fruchtwasser von Kartoffelknollen in die Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens hat sich insbesondere beim Bremsen auf eisigem Untergrund als vorteilhaft erwiesen. Als besonders abriebsbeständig hat sich bei gleichzeitig guten Wintereigenschaften die Beimengung von spraygetrocknetem Mais-Quellwasser herausgestellt. Beim Mais sind die Stärkekörnchen in einer wasserlöslichen Protein-Matrix eingelagert. Beim Quellen des Maiskornes wird dem Quellwasser eiweißlösende Substanz, beispielsweise Schwefeldioxid zugesetzt. Das Protein im Maisquellwasser wird also erst durch chemischen Abbau wasserlöslich gemacht. Laufstreifenkautschukmischungen, die aus Getreidekörner gewonnene Kleber, beispielsweise Weizenkleber, enthalten, haben sich vor allem auf eisigem Untergrund gut bewährt. Auch Kautschukmischungen, die durch Naßvermahlen aus Weizen erhaltenes Protein enthalten, welches durch einen Abbauprozess acider oder enzymatischer Art wasserlöslich hergestellt wird, lieferten äußerst zufriedenstellende Ergebnisse in den Wintereigenschaften.

Die Proteine aus Stärkepflanzen sind zumeist in Pulverform im Handel erhältlich, können aber auch fallweise als eingedickte wäßrige Lösung zur Verfügung gestellt werden. Pulverförmige Materialien lassen sich dann besonders gut in die Kautschukmischung einarbeiten, wenn ihre Teilchengröße zwischen 10 und 200 µm beträgt.

Für die Anwendung in Laufstreifenmischungen von Reifen kommen aber auch faserförmige Materialien in Betracht, insbesondere solche Proteinfasern, die aus natürlichen Proteinen, beispielsweise Zein, durch Verspinnen nach dem Naßspinnverfahren hergestellt sind. Zusätzliche Vorteile im Wintergriff lassen sich dadurch erzielen, wenn die Fasern im Laufstreifen eine bevorzugte Orientierung erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen Reifen, dessen Laufstreifen zumindest zum Teil aus der vulkanisierten erfindungsgemäßen Kautschukmischung besteht.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen, die in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt sind, näher erläutert.

Das Mischungsbeispiel 1 ist ein Standardbeispiel ohne Beimengung natürlicher Rohstoffe, die Mischungsbeispiele 2 und 3 sind Vergleichsbeispiele unter Beimengung von Gelatine (Beispiel 2) und Lederpulver (Beispiel 3), die Mischungsbeispiele 4 bis 7 sind nach der vorliegenden Erfindung erstellt.

In sämtlichen Mischungsbeispielen wurde ein übereinstimmender Polymerverschnitt aus Naturkautschuk und Butadienkautschuk eingesetzt. Dabei kann die Kautschukkomponente in der Mischung davon abweichend gewählt werden, enthält aber mindestens ein Polymer aus der Gruppe: Naturkautschuk, Polyisoprenkautschuk, Cis- oder Vinylpolybutadienkautschuk, Styrolbutadienkautschuk (in Emulsion oder in Lösung hergestellt) oder Gemische aus diesen, wobei ferner Zusätze von Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder 3,4-Isoprenkautschuk möglich sind. Auch bezüglich der übrigen Mischungsbestandteile bestand Übereinstimmung mit der Ausnahme des Rußanteiles im Standardbeispiel 1. Die Kautschukmischungen enthielten demnach die üblichen Mengen an Alterungsschutzmitteln, Vulkanisationschemikalien, Zinkweiß, Stearinsäure, Verarbeitungshilfsmittel, Schwefel und dergleichen. Erwähnt sei ferner, daß in den Kautschukmischungen als Füllstoff nicht nur Ruß, sondern Ruß gemeinsam mit anderen Füllstoffen, beispielsweise Kieselsäure, eingesetzt werden kann. Der Rußanteil kann dabei komplett durch Kieselsäure ersetzt werden.

Die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind ferner Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung bezogen sind.

Aus sämtlichen Mischungsrezepturen wurden Laborproben erstellt und einige Labortests durchgeführt. Folgende Testverfahren wurden dabei angewandt:

Festigkeit, Bruchdehnung und Spannungswert bei 100% und bei 300% Dehnung: DIN 53504 (gemäß Normring 1)

Härte Shore A: Gemäß DIN 53505, jeweils bei Raumtemperatur (RT) und bei 70° C.

Rückprallelastizität: Gemäß DIN 53512, jeweils bei Raumtemperatur (RT) und bei 70° C.

DIN-Abrieb: Gemäß DIN 53516.

Skid Eis: Die Skid-Messungen wurden auf einem British Portable Skid Tester (BPST) bei -5° C durchgeführt.

Aus den Ergebnissen der Labortests ersieht man, daß Proteine aus Stärkepflanzen den Skid Eis Wert ähnlich verbessern helfen, zum Teil, je nach eingesetztem Protein, auch bessere Werte liefern wie Gelatine oder Leder. Im Zug/Dehnungsverhalten ergibt sich ein ähnliches Bild. Hingegen unterscheiden sich im DIN-Abrieb und in der Rückprallelastizität die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen von jenen nach dem Stand der Technik. Dabei ist zu erkennen, daß jene Kautschukmischungen, die Zusätze von Substanzen, deren Proteingehalt relativ hoch ist, besser abschneiden als jene, deren Proteingehalt etwas geringer ist. Der in Mischungsbeispiel 6 eingesetzte Weizenkleber dürfte den erzielten geringen Abrieb aber nicht nur dem höheren Proteingehalt sondern auch einer besseren Affinität zur Gummimatrix verdanken.

Mit sämtlichen Mischungsrezepturen wurden ferner Laufstreifenmischungen erstellt und bei der Herstellung von PKW-Reifen der Dimension 185/60 R 14 eingesetzt. Diese Reifen wurden bezüglich Schneetraction sowie Schneebremsen, Eisbremsen und Naßbremsen, jeweils auf einem Fahrzeug mit einem Antiblockiersystem (ABS) geprüft. Die Ermittlung des Rollwiderstandes erfolgt durch Messung des Antriebsmomentes auf einer Prüfrolle bei 90 km/h.

Die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte zu den Reifenergebnissen und dem Skid Eis Test im Labor sind Kennzahlen, die sich jeweils auf das Standardbeispiel (Mischungsbeispiel 1) beziehen, dessen Testwerte sämtlich 100 gesetzt wurden, wobei Werte > 100 gegenüber diesem Standardbeispiel eine Verbesserung bedeuten.

Die Reifentestergebnisse dokumentieren, daß die Reifen, deren Laufstreifen gemäß der vorliegenden Erfindung erstellt wurden, sehr gute Wintereigenschaften aufweisen, die zum Teil jene der Reifen, deren Laufstreifen Gelatine oder Lederpulver enthielten, übertreffen.

Tabelle 1:

	1	2	3	4	5	6	7
	(Standard)	(Vergleich)	(Vergleich)				
NR	70	70	70	70	70	70	70
BR (TI-Typ)	30	30	30	30	30	30	30
Aktivität M234	74	70	70	70	70	70	70
Mineralöl	40	40	40	40	40	40	40
Altersschutzmittel	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Lichtschutzwachs	1	1	1	1	1	1	1
Stearinsäure	3	3	3	3	3	3	3
Zinkweiß	0	0	0	0	0	0	0
Gelatina 40 mesh		10	10	10	10	10	10
Lederpulver							
Weizenprotein							
Weizenkleber							
Trockensubstanz aus Mais-							
Quellwasser							
Kartoffelweiß	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
TBBS (beschleunigt)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Schwefel							
Vulkanisation bei 170°C	10	10	10	10	10	10	10
Festigkeit	17,8	12,8	15,3	16,1	14,9	14,1	14,8
Bruchdehnung	502	440	475	541	487	528	501
Spannungswert bei 100 % Dehnung	1,9	1,7	1,9	1,8	1,8	1,7	1,8
Spannungswert bei 300 % Dehnung	10	8,2	9,1	7,9	8,4	7,2	8,0
Härte Shore A, Raumtemperatur	63	62,0	63	60,0	61,0	60	60,0
Hochpräzisionselastizität, Raumtemperatur	94	98,0	88	93,0	95,0	94	93,0
Härte Shore A, 75°C	81	85,0	81	80,0	80,0	80	80,0
Hochpräzisionselastizität, 70°C	50	52,0	52	50,0	51,0	47	48,0
DIN Abrieb	78	80	82	88	78	110	82
Skid Eis	0,312	0,323	0,322	0,33	0,326	0,338	0,338
Reifenvergnisse (rating)							
Schneefraktion	100	100	100	102	100	104	103
Schneebremser ABS	100	102	101	104	103	103	102
Elasbrenner ABS	100	106	105	107	108	102	108
Naßbremser ABS	103	98	100	97	98	96	95
Rollwiderstand bei 90 km/h	122	102	103	98	100	94	99

Protein-Gehalt (Gew.-%)

1)	durch NaÖvermahlung aus Weizen erhaltenes kaltes Protein, durch enzymatischen Aufbau wasserlöslich gemacht	80
2)	Proteinfraktion, die nach einer Extraktion der nicht-ewalhaltigen Bestandteile des Weizenmehls durch NaÖvermahlung gewonnen wurde	85
3)	Enthält auch Minerale, Kohlenhydrate und Lecithin	45
4)	Material aus dem Fruchtwasser der Kartoffelzelle	78

## Patentansprüche

1. Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens, insbesondere eines Winterreifens, dadurch gekennzeichnet, daß sie Proteine aus Stärkepflanzen enthält.
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die proteinhaltigen Substanzen in Form von Fasern, Pulver oder in Lösung, insbesondere in wäßriger Lösung, beigemischt sind.

3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Reinproteinen, die von Stärkepflanzen stammen, in der Kautschukmischung 1 bis 30 Gewichtsteile, insbesondere 3 bis 25 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung, beträgt.
4. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Proteine von Knollen oder Wurzeln stammen.
5. Kautschukmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Material aus dem Fruchtwasser von Kartoffelknollen enthält.
6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Proteine von Getreide stammen.
7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie spraygetrocknetes Mais-Quellwasser enthält.
8. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Getreidekörner gewonnene Kleber, beispielsweise Weizenkleber, enthält.
9. Kautschukmischung nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Naßvermahlen aus Weizen erhaltenes Protein enthält, welches durch einen Abbauprozess acider oder enzymatischer Art wasserlöslich hergestellt ist.
10. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das proteinhaltige Material eine Teilchengröße zwischen 10 und 200 µm aufweist.
11. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Proteinfasern enthält, die aus natürlichen Proteinen, beispielsweise Zein, durch Verspinnen nach dem Naßspinnverfahren hergestellt sind.
12. Kautschukmischung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Proteinfasern im Laufstreifen eine bevorzugte Orientierung besitzen.
13. Reifen, dessen Laufstreifen zumindest zum Teil aus der vulkanisierten Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 besteht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -